

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019835

International filing date: 28 December 2004 (28.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: US
Number: 60/534,989
Filing date: 09 January 2004 (09.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

08. 3. 2005

PA 1250200

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

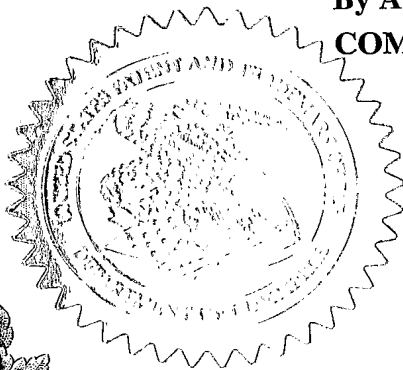
November 19, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/534,989

FILING DATE: *January 09, 2004*

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



P. SWAIN
Certifying Officer

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET
 This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)

Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Chiaki SOTOWA		Kawasaki	JAPAN
Masataka TAKEUCHI		Kawasaki	JAPAN
Masahiro YAMAKAWA		Tokyo	JAPAN
Hidekazu MORI		Tokyo	JAPAN

☐ Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto

TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)

NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM BATTERY, AND LITHIUM BATTERY

CORRESPONDENCE ADDRESS

Direct all correspondence to the address for SUGHRUE, MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

19587 U.S. PTO
60/534989

010904

ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

- Specification
☒ (Japanese Language) Number of Pages 26 ☐ CD(s), Number _____
☐ Drawing(s) Number of Sheets _____ ☐ Other (specify) _____
☐ Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76

METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

- ☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.
- ☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.
- ☐ The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

FILING FEE
AMOUNT (\$)

\$160.00

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

- ☒ No.
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: _____

Respectfully submitted,

SIGNATURE _____

DATE January 9, 2004

TYPED or PRINTED NAME Abraham J. Rosner

REGISTRATION NO. 33,276

TELEPHONE NO. (202) 293-7060

DOCKET NO. P79327

USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

【書類名】明細書

【発明の名称】リチウム電池用負極材及びリチウム電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、体積あたりの充放電容量が大きく、充放電サイクル特性、大電流負荷特性に優れたリチウム電池用炭素系負極材、その負極材を得るための組成物、その製造方法、及びリチウム電池用炭素系負極材を用いたリチウム電池及びリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯機器の小型軽量化及び高性能化に伴い、高いエネルギー密度を有する二次電池、二次電池の高容量化が益々求められている。そのような背景で携帯電話やビデオカメラ等の小型携帯機器用二次電池として、非水系電解液を用いるリチウムイオン電池やリチウムポリマー電池のような非水系リチウム二次電池がその高エネルギー密度、高電圧という特徴から多くの機器に使われるようになってきている。これらリチウム二次電池に用いられる負極材料としてはリチウム(Li)に近い卑な電位で単位質量あたりの充放電容量の大きい黒鉛に代表される炭素材料が用いられている。しかしながらこれらの電極材料は質量あたりの充放電容量が理論値に近いところまで使われており、電池としての質量あたりのエネルギー密度は限界に近づいている。したがって、電極としての利用率を上げるために、放電容量には寄与しない電極結着材や導電助剤を減らす試みが行われている。

【0003】

負極結着材としてはこれまではポリフッ化ビニリデン(PVDFと略す)及びその共重合体に代表されるフッ素樹脂が主に用いられてきたが、最近ではスチレンブタジエン系ゴム(SBRと略す)が添加量を少なくできることや、水系分散液で用いるため電極製造工程が簡易化されることなどのメリットから多く用いられるようになってきた。

また、導電助剤としては、従来のアセチレンブラックのようなカーボンブラックに比較し、高導電性で電極強度にも効果のある気相成長炭素繊維が多く使われるようになってきている。例えば、特開平4-155776号公報(特許文献1)、特開平4-237971号公報(特許文献2)等では黒鉛負極に気相成長炭素繊維を添加することにより、電極抵抗を下げ、電池の負荷特性を改善したり、電極の強度を上げ、電極の耐膨張収縮性を上げ、リチウム二次電池のサイクル寿命を向上させている。

しかしながら、VGCFは疎水性であるため結着材としては有機溶媒分散系のPVDFとの組み合わせで用いられており、水系分散液であるSBRとの併用は行われていない。

【0004】

また、小型携帯機器に用いられる二次電池としては、よりコンパクトなものが要求され、質量あたりのエネルギー密度だけでなく、体積あたりのエネルギー密度も高いことが要求されている。したがって、上述したように理論値に近づいてきている電極材料の電極密度を上げ、電池容器内の充填量を高め、電極及び電池としての体積あたりのエネルギー密度を高める検討がされ始めた。

【0005】

例えば、現負極材料として最も多く用いられている黒鉛はその真密度が 2.2 g/cm^3 程度であるが、これまで電極密度としては 1.5 g/cm^3 程度のものが用いられていた。これを 1.7 g/cm^3 以上とすることにより電池体積あたりのエネルギー密度を向上させることが可能と考えられる。しかしながら、電極密度を上げると、電極内の空孔は減少し、通常、空孔内に存在する電極反応に重要な電解液の不足を招いたり、電解液の電極内の浸透が遅くなるという問題が生じてくる。電極内の電解液が不足すると、電極反応が遅くなり、エネルギー密度の低下や高速充放電性能が低下し、また、電解液の浸透性が遅くなると、電池製造時間が長くなり、製造コストアップにつながる。リチウムポリマー電池のような高粘性のポリマー電解液を用いる場合には、これらの問題がより顕著になってくる。

【0006】

【特許文献1】特開平4-155776号公報

【特許文献2】特開平4-237971号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、サイクル性、高速充放電性能に優れた高エネルギー密度リチウム電池を達成するために必要な、高エネルギー密度炭素系負極材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、炭素系負極材の問題点に鑑みて、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、炭素系負極材に、添加量が比較的少量で結着性のあるSBRを結着材として用い、それに導電助剤として繊維径 $1 \sim 1000 \text{ nm}$ の炭素繊維を均一に分散させることにより、電極抵抗が低く、電極強度が良好で、電解液浸透性も高く、高エネルギー密度で高速充放電性能の良好な高性能の電池が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下のリチウム電池用負極材、その製造方法及び用途等を提供するものである。

【0009】

〔1〕比表面積 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素系負極活物質、スチレンブタジエン系ゴムからなる結着材、及び繊維径 $1 \sim 1000 \text{ nm}$ の炭素繊維を含有することを特徴とするリチウム電池用負極材。

〔2〕スチレンブタジエン系ゴムが平均粒径 $10 \sim 500 \text{ nm}$ の微粒子である前記1に記載のリチウム電池用負極材。

〔3〕炭素系負極活物質、結着材及び炭素繊維の合計量に対して、炭素繊維の含有量が $0.05 \sim 20$ 質量%であり、スチレンブタジエン系ゴムからなる結着材の含有量が $0.1 \sim 6.0$ 質量%である前記1に記載のリチウム電池用負極材。

〔4〕さらに増粘剤を含む前記1に記載のリチウム電池用負極材。

- [5] 増粘剤の含有量が、炭素系負極活物質、結着材、炭素繊維及び増粘剤の合計量に対して、0.3～3質量%である前記4に記載のリチウム電池用負極材。
- [6] 増粘剤がカルボキシメチルセルロース系化合物である前記4に記載のリチウム電池用負極材。
- [7] 25℃での電極の比抵抗が $0.5\ \Omega\text{cm}$ 以下である前記1に記載のリチウム電池用負極材。
- [8] 炭素繊維が、2000℃以上で熱処理された黒鉛系炭素繊維である前記1に記載のリチウム電池用負極材。
- [9] 炭素繊維が、酸化処理により表面に含酸素官能基が導入された黒鉛系炭素繊維である前記1に記載のリチウム電池用負極材。
- [10] 炭素繊維が、ホウ素を0.1～100000ppm含有する黒鉛系炭素繊維である前記1に記載のリチウム電池用負極材。
- [11] 黒鉛系炭素繊維のX線回折法による(002)面の平均面間隔 d_{002} が、0.344nm以下である前記8に記載のリチウム電池用負極材。
- [12] 炭素繊維が内部に中空構造を有するものである前記1に記載のリチウム電池用負極材。
- [13] 炭素繊維が分岐状炭素繊維を含む前記1に記載のリチウム電池用負極材。
- [14] 炭素系負極活物質がSiを含む前記1に記載のリチウム電池用負極材。
- [15] 炭素系負極活物質が非黒鉛系炭素材料であり、電極嵩密度が 1.5g/cm^3 以上である前記1に記載のリチウム電池用負極材。
- [16] 電極成形前の炭素系負極活物質が、以下の要件を満足する炭素質粒子である前記1に記載のリチウム電池用負極材：
- (1) フロー式粒子像解析装置によって測定される平均円形度が0.70～0.99,
 - (2) レーザー回折法による平均粒子径が $1\sim 50\ \mu\text{m}$ 。
- [17] 炭素系負極活物質が50質量%以上の黒鉛系材料を含む前記1に記載のリチウム電池用負極材。
- [18] 黒鉛系材料がホウ素を含む前記17に記載のリチウム電池用負極材。
- [19] 電極活物質の電極成形前の炭素系材料が、以下の要件を満足する黒鉛粒子を50質量%以上含む炭素質粒子である前記1に記載のリチウム電池用負極材：
- (1) フロー式粒子像解析装置によって測定される平均円形度が0.70～0.99,
 - (2) レーザー回折法による平均粒子径が $1\sim 50\ \mu\text{m}$ 。
- [20] 黒鉛系材料が、以下の要件を満足する黒鉛粒子を50質量%以上含む炭素質粒子である前記17に記載のリチウム電池用負極材：
- (1) X線回折測定での(002)面の C_0 が 0.6900nm 以下、 L_a (a軸方向の結晶子サイズ) $>100\text{nm}$ 、 L_c (c軸方向の結晶子サイズ) $>100\text{nm}$,
 - (2) 比表面積が $1.0\sim 10\text{m}^2/\text{g}$,
 - (3) 真密度が 2.20g/cm^3 以上,
 - (4) レーザーラマンR値(レーザーラマンスペクトルによる 1580cm^{-1} のピーク

強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比) が $0.01 \sim 0.9$ 。

〔21〕電極嵩密度が 1.7 g/cm^3 以上である前記15に記載のリチウム電池用負極材。

〔22〕増粘剤水溶液中に繊維径 $1 \sim 1000\text{ nm}$ の炭素繊維、比表面積 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素系負極活物質及び所望により他の炭素系粉末導電助剤が分散してなる炭素繊維/活物質分散液に、スチレンブタジエン系ゴム水系分散液を添加し、攪拌混合することを特徴とするリチウム電池用負極材用組成物の製造方法。

〔23〕炭素繊維/活物質分散液が、増粘剤水溶液に繊維径 $1 \sim 1000\text{ nm}$ の炭素繊維を添加、攪拌して炭素繊維を分散させた後、比表面積 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素系負極活物質及び所望により他の炭素系粉末導電助剤を添加し、攪拌混合することにより調製される前記22に記載のリチウム電池用負極材用組成物の製造方法。

〔24〕炭素繊維/活物質分散液が、増粘剤水溶液に繊維径 $1 \sim 1000\text{ nm}$ の炭素繊維を添加、攪拌して炭素繊維を分散させた後、比表面積 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素系負極活物質及び所望により他の炭素系粉末導電助剤を添加し、攪拌混合後、さらに増粘剤水溶液により粘度調整を行なうことにより調製される前記22に記載のリチウム電池用負極材用組成物の製造方法。

〔25〕炭素繊維/活物質分散液が、増粘剤水溶液に比表面積 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素系負極活物質及び所望により他の炭素系粉末導電助剤を添加し、攪拌混合後、繊維径 $1 \sim 1000\text{ nm}$ の炭素繊維を添加、攪拌して炭素繊維を分散させることにより調製される前記22に記載のリチウム電池用負極材用組成物の製造方法。

〔26〕炭素繊維/活物質分散液が、比表面積 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素系負極活物質及び所望により他の炭素系粉末導電助剤と繊維径 $1 \sim 1000\text{ nm}$ の炭素繊維を乾式攪拌し炭素繊維を分散させた後、増粘剤水溶液を添加、攪拌混合することにより調製される前記22に記載のリチウム電池用負極材用組成物の製造方法。

〔27〕増粘剤水溶液中の増粘剤の濃度が $0.3 \sim 5$ 質量%であり、スチレンブタジエン系ゴム水系分散液中のスチレンブタジエン系ゴムの濃度が $20 \sim 60$ 質量%である前記22乃至26のいずれかに記載のリチウム電池用負極材用組成物の製造方法。

〔28〕増粘剤がカルボキシメチルセルロース系化合物である前記22乃至27のいずれかに記載のリチウム電池用負極材用組成物の製造方法。

〔29〕前記22乃至28のいずれかに記載の方法で得られるリチウム電池用負極材用組成物。

〔30〕増粘剤水溶液に繊維径 $1 \sim 1000\text{ nm}$ の炭素繊維が分散した電池用組成物。

〔31〕増粘剤水溶液中の増粘剤の濃度が $0.3 \sim 5$ 質量%であり、組成物全体に占める炭素繊維の割合が $0.1 \sim 10$ 質量%である前記30に記載の電池用組成物。

〔32〕増粘剤がカルボキシメチルセルロース系化合物である前記30または31に記載の電池用組成物。

〔33〕前記29に記載のリチウム電池用負極材用組成物を金属集電体箔上に塗布し、乾燥後、加圧成形してなる前記1乃至21のいずれかに記載のリチウム電池用負極材。

〔34〕金属集電体箔が厚み1～50 μm の銅箔または銅合金箔である前記33に記載のリチウム電池用負極材。

〔35〕前記1乃至21、33及び34のいずれかに記載のリチウム電池用負極材を構成要素として含むリチウム電池。

〔36〕前記1乃至21、33及び34のいずれかに記載のリチウム電池用負極材を構成要素として含むリチウム二次電池。

〔37〕非水系電解液及び／または非水系ポリマー電解質を用い、前記非水系電解液及び／または非水系ポリマー電解質に用いられる非水系溶媒にエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、及びビニレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種が含まれることを特徴とする前記36に記載のリチウム二次電池。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】

1. 炭素繊維

一般的に炭素系負極材は数～数十 μm の炭素系電極活物質粉末を結着材、導電助剤と湿式で混合し、それを金属集電体箔上に均一に塗布、乾燥後、加圧成型することにより得られる。

導電助剤としては従来、主にアセチレンブラック等のカーボンブラック粉末が用いられてきたが、電極全体の導電性という観点からは炭素繊維のようなアスペクト比の高い導電助剤の方が、電極全体にネットワークを形成することができ、少ない添加量で導電性を高めることができる。一般にカーボンブラックは5質量％程度必要であるのに対し、気相成長炭素繊維のようなアスペクト比の大きい導電繊維は3質量％以下、例えば1質量％でも十分に効果を発揮する。また、前述したように最近では炭素系電極活物質のエネルギー密度が限界に近づいており、体積あたりのエネルギー密度を上げるために、電極を高密度化する試みがなされているが、従来のカーボンブラック系導電助剤では高密度化時の成形（高圧プレス）により変形し、電極中の導電パスや電解液浸透パスを阻害してしまう。一方、炭素繊維は圧力に対して変形しにくく、高密度電極においても、導電パスネットワーク及び電解液浸透パスを維持し、また、繊維によるネットワークにより、電極反応時に膨張収縮が起こっても、電極強度を維持しており、高密度電極においても高容量で高速充放電性能の良好な炭素系負極材が得られる。

このような機能を顕現するには添加する炭素繊維自身が導電性に優れ、また導電パスを増やすためにできるだけ繊維径は細く、繊維長は長いことが好ましい。そのような観点から添加する導電繊維としては導電性で強靱で微細な炭素繊維を用いる必要がある。

【0011】

1-1. 炭素繊維の繊維径

本発明のリチウム電池用負極材に使用する炭素繊維の繊維径は、太過ぎると電極内の空隙が大きくなり過ぎ電極密度を高くできないため好ましくない。現在Liイオン電池やLiポリマー電池に使用されている炭素系電極活物質粒子の平均粒子径は数～数十 μm 程度

であるため、炭素繊維の繊維径は最大でも $1\mu\text{m}$ 程度である。また繊維径が細過ぎると活物質粒子間に埋没し、電極内のネットワークを形成できず、また活物質間の空隙生成が不能となるため好ましくなく、最小でも $1\sim$ 数 nm 程度の繊維径が必要である。以上の理由から本発明のリチウム電池用負極材に使用することのできる炭素繊維の繊維径は $1\sim 1000\text{nm}$ の範囲であり、好ましくは $10\sim 500\text{nm}$ の範囲である。平均繊維径でいえば、 $5\sim 500\text{nm}$ の範囲が好ましく、 $10\sim 200\text{nm}$ の範囲がより好ましい。

【0012】

1-2. 炭素繊維の結晶化度

炭素繊維の結晶化度（いわゆる黒鉛化度）は高い方が望ましい。一般的に炭素材料の黒鉛化度が高いほど、層状構造が発達し、より硬くなり、また導電性も向上し、前述したようにリチウム電池用炭素系負極材の使用に適している。炭素材料を黒鉛化するには一般的に高温で処理すればよく、その場合の処理温度としては、用いる炭素繊維によっても異なるが、 2000°C 以上が好ましく、 2500°C 以上がさらに好ましい。また、この場合、黒鉛化度を促進させる働きのある黒鉛化助触媒であるホウ素や Si などを熱処理前に添加しておくことが有効である。助触媒の添加量は特に限定されないが、添加量が少なすぎると効果がでず、多すぎると不純物として残るため好ましくない。好ましい添加量は $0.1\sim 100000\text{ppm}$ であり、さらに好ましくは $10\sim 50000\text{ppm}$ である。

【0013】

これら炭素繊維の結晶化度は特に限定されないが、好ましくはX線回折法による平均面間隔 d_{002} が 0.344nm 以下、さらに好ましくは 0.339nm 以下であって、結晶のC軸方向の厚さ L_c が 40nm 以下のものである。

【0014】

1-3. 炭素繊維の繊維長、アスペクト比

炭素繊維の繊維長は特に限定されない。前述したように繊維長は長いほど電極内の導電性、電極の強度、電解液保液性が増し好ましいが、長すぎると、電極内の繊維分散性が損なわれるため好ましくない。好ましい平均繊維長の範囲は、用いる炭素繊維の種類や繊維径によっても異なるが、 $0.5\sim 100\mu\text{m}$ であり、 $1\sim 50\mu\text{m}$ のものがさらに好ましい。この平均繊維長の好ましい範囲を平均アスペクト比（繊維径に対する繊維長の割合）で示すと、 $5\sim 50000$ の範囲であり、 $10\sim 15000$ の範囲がさらに好ましい。

【0015】

炭素繊維に枝分かれ（分岐状）したものが含まれていると、電極全体の導電性、電極の強度、電解液保液性がさらに増すため好ましい。但し、分岐状繊維が多すぎると繊維長同様、電極内の分散性が損なわれるため、適度な割合で含まれていることが好ましい。これら分岐状繊維の割合は製造法やその後の粉碎処理である程度制御できる。

【0016】

1-4. 炭素繊維の製造方法

本発明で用いる炭素繊維の製造方法は特に限定されない。例えば紡糸法等で高分子を繊維状にし、不活性雰囲気中で熱処理する方法や、触媒存在下、高温で有機化合物を反応さ

せる気相成長法などが挙げられる。気相成長法で得られる炭素繊維（気相法炭素繊維）は結晶成長方向は繊維軸に平行であり、黒鉛構造の繊維長方向の結晶性が高くなりやすく、比較的、短繊維径、高導電性、高強度の炭素繊維が得られる。

【0017】

本発明の目的を達成するためには、繊維軸方向に結晶が成長し、繊維が枝分かれをしている気相法炭素繊維が適している。気相法炭素繊維は、例えば、高温雰囲気下に、触媒となる鉄と共にガス化された有機化合物を吹き込むことにより製造することができる。気相法炭素繊維は、製造した状態のままのもの、800～1500℃で熱処理したもの、2000～3000℃で黒鉛化処理したもののいずれも使用可能であり、使用する電極活物質粉末に適したものをを用いるが、熱処理さらには黒鉛化処理したものの方が、炭素の結晶性が進んでおり、高導電性及び高耐圧特性を有するため好ましい。

【0018】

また、気相法炭素繊維の好ましい形態として、分岐状繊維がある。分岐部分はその部分を含めて繊維全体が互いに連通した中空構造を有している箇所があってもよい。そのため繊維の円筒部分を構成している炭素層が連続している。中空構造とは炭素層が円筒状に巻いている構造であって、完全な円筒でないもの、部分的な切断箇所を有するもの、積層した2層の炭素層が1層に結合したものなどを含む。また、円筒の断面は完全な円に限らず楕円や多角化のものを含む。

【0019】

気相法炭素繊維は、繊維表面に凹凸や乱れがあるものが多く、そのため電極活物質との密着性が向上する利点もある。特に、電極活物質として炭素質粉体粒子を用い、二次電池の負極として使用する場合は、核となる炭素質材料との密着性が向上するため充放電を繰り返しても炭素質材料と導電性補助剤としての役割も兼ねている気相法炭素繊維とが解離せずに密着した状態を保つことができ、電子伝導性が保持できサイクル特性が向上する。

気相法炭素繊維が分岐状繊維を多く含む場合は、効率よくネットワークを形成することができ、高い電子伝導性や熱伝導性を得やすい。また、活物質を包むように分散することができ、電極の強度を高め、粒子間の接触も良好に保てる。

【0020】

1-5. 炭素繊維の添加量

炭素繊維の含有量は、炭素系負極活物質、結着材、炭素繊維及び所望により配合する増粘剤の合計量に対して、0.05～20質量%の範囲がよく、好ましくは0.1～15質量%、より好ましくは0.5～10質量%である。含有量が20質量%を超えると、電極中の活物質比率が小さくなるため、電気容量が小さくなる。添加量が0.05質量%未満では本発明のリチウム電池用炭素系負極材に対する電気抵抗減や電解液浸透性向上等の効果が現れない。含有量をこの範囲に調整するには、製法において同比率となるように添加することにより行なうことができる。

【0021】

1-6. 炭素繊維の表面処理

炭素繊維は、電極中での分散状態を制御するために表面処理したものも用いることができる。表面処理の方法は特に限定されないが、酸化処理により含酸素官能基を導入し親水性にしたものや、フッ化処理やシリコン処理により疎水性にしたものが挙げられる。また、フェノール樹脂等のコーティングやメカノケミカル処理等も挙げられる。表面処理しすぎると、炭素繊維の導電性や強度を著しく損なうことになるため、適度な処理が必要である。酸化処理は、例えば、炭素繊維を空气中で、500℃、1時間程度加熱することにより行なうことができる。この処理により炭素繊維の親水性度が向上する。

本発明においては、結着材としてのスチレンブタジエン系ゴムは水系分散液として使用されることが多いため、親水性の表面を有する、酸化処理された炭素繊維が好ましい。

【0022】

2. スチレンブタジエン系ゴム（SBR）（結着材）

本発明のリチウム電池用炭素系負極材の電極結着材にはSBRが使用される。SBRは、これまで主に用いられてきたPVDF等のフッ素樹脂系結着材に比べて添加量を少なくすることができ、また電極活物質との混合は水系分散液が用いられるためPVDFのような有機溶媒系に比べて防爆設備が不要であるなど電極製造工程が簡易化されるメリットがある。また、SBRを結着材として使用した電極は、SBRのガラス転移点（Tg）が一般的に低いため、低温特性、高速充放電特性に優れる。

【0023】

SBRには乳化重合SBR、溶液重合SBRの二種類がある。乳化重合SBRの中にはドライラバー、ラテックスがあり、溶液重合SBRの中にはスチレンとブタジエンの共重合様式によって、ランダム型、ブロック型、対称ブロック型等がある。また、スチレン組成比が多く、ガラス転移点（Tg）の高いハイスチレンゴムもある。これらはその重合様式、スチレン／ブタジエン共重合比によって接着性、強度、熱物性等の物性が少しずつ異なる。本発明のリチウム電池用炭素系負極材の結着材として用いるSBR系ゴムは、これらの中で特に限定されるものではなく、用いる負極活物質の種類に合わせて種々のものを用いることができる。

【0024】

その中でも乳化重合や溶液重合で得られるSBRを水に分散させたラテックスタイプの水系分散液が炭素系負極活物質と混合しやすいため、本発明のリチウム電池用炭素系負極材に好適に用いることができる。また、得られる電極の電解液とのなじみや低温特性を良くするためには、SBRのガラス転移点が0℃以下のものが好ましく、そのようなSBRのスチレンの共重合比は50質量%以下である。

【0025】

また、炭素系負極活物質中にSBRを均一に分散し、さらに炭素系負極活物質を効率的に接着するためには、分散液中のSBR粒子は大きすぎても、小さすぎても使いにくくなる。本発明のリチウム電池用炭素系負極材に用いる好適なSBRの平均粒径は、10～500nmの範囲である。

【0026】

SBRの負極材中の含量は混合する炭素繊維や炭素系負極活物質によって異なり、一概には限定できないが、多すぎると負極材中の炭素系負極活物質が少なくなり、負極としての容量が低下し、抵抗も増加するので好ましくない。また、負極反応部位が減少し、さらに容量が低下することにもなる。少なすぎると、結着材としての効果が低下し、電池組み立て時や充放電中に負極の崩壊が起こり、充放電サイクル寿命が低下するので好ましくない。好ましいSBRの添加量は、炭素系負極活物質、結着材、炭素繊維及び所望により配合する増粘剤の合計量に対して、0.1～6.0質量%であり、さらに好ましくは0.3～5.0質量%である。

【0027】

3. 炭素系負極活物質

本発明では、電極の結着材としてSBR、好ましくはSBRの水系分散液を用いるため、炭素系負極活物質の比表面積はできるだけ高い方が濡れ性が改善され、扱いやすく、電極強度や電解液保持性にも有利である。具体的には、BET法で測定される比表面積（BET比表面積）で $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものを用いる。しかし、比表面積があまり高すぎると、電解液と副反応を起こしやすい。好ましいBET比表面積の範囲としては、 $1.0\sim7.0\text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは $1.5\sim6.0\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0028】

炭素系負極活物質材料としては、非黒鉛系炭素材料を主成分とするものと、黒鉛系炭素材料を主成分とするもののいずれもが使用できる。ここで、「主成分とするもの」とは全体の50質量%以上、好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上をその材料が占めることを意味する。

【0029】

非黒鉛系炭素材料を主成分とするものとしては、フェノール樹脂等の難黒鉛系高分子を熱処理した炭素材料や、ピッチやコークスを 1000°C 程度で熱処理したもの、導電性高分子等の共役系高分子を熱処理したもの、熱CVD法により基板に堆積させたCVD炭素等が挙げられる。また、これらの材料の熱処理時にSiを混入させることにより、負極としての電気容量を増加させたものが挙げられる。

これら非黒鉛系炭素材料はできるだけ円形度が高い球状のものが電極シートを作成する場合の取扱いや電池に用いる場合の電解液との副反応が抑えられ好ましい。

好ましい円形度は、フロー式粒子像解析装置によって測定される平均円形度として0.70～0.99である。

これら非黒鉛系炭素材料の平均粒子径は目的とする電極シート形状によって異なり、特に限定されないが、一般的には、レーザー回折法による平均粒子径が $1\sim50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で用いられる。

これら非黒鉛系炭素材料を用いる負極材の嵩密度については、炭素系活物質の真密度が様々であり、特に限定されないが、一般には非黒鉛系炭素材料の真密度は 1.9 g/cm^3 以上であり、電極嵩密度は 1.5 g/cm^3 以上、さらには 1.7 g/cm^3 以上とするのが好ましい。

【0030】

黒鉛系炭素材料を主成分とするものとしては、一般にLiイオン電池の炭素系活物質材料として使用されている黒鉛系炭素材料が本発明においても使用できる。黒鉛系活物質材料は結晶性が発達し、Liイオンの挿入脱離が均一に起こり、拡散も早いいため、電池の放電電位の変化が少なく、また高負荷特性も優れるという特徴を有している。これらは真密度も 2.2 g/cm^3 程度と高く、電極嵩密度もすでに 1.5 g/cm^3 で使われている。本発明においては、さらに空隙率を減らし、電極嵩密度 1.7 g/cm^3 以上とすることもできる。

この黒鉛系活物質材料もできるだけ円形度が高いものが好ましく、フロー式粒子像解析装置によって測定される平均円形度が $0.70 \sim 0.99$ 、レーザー回折法による平均粒子径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度のものが用いられる。

黒鉛系材料はできるだけ結晶性が高いことが好ましく、X線回折測定での002面の C_{002} が 0.6900 nm ($d_{002} = 0.3450 \text{ nm}$) 以下であり、La (a軸方向の結晶子サイズ) が 100 nm より大きく、Lc (c軸方向の結晶子サイズ) も 100 nm より大きいことが好ましい。また、レーザーラマンR値は $0.01 \sim 0.9$ (R値: レーザーラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比) が好ましく、真密度は 2.20 g/cm^3 以上が好ましい。

【0031】

黒鉛系活物質材料にホウ素を加えて熱処理すると、結晶性向上や、電解液とのなじみや安定性が改善されるため好ましい。ホウ素の添加量は特に限定されないが、添加量が少なすぎると効果がでず、多すぎると不純物として残るため好ましくない。好ましい添加量は、 $0.1 \text{ 質量ppm} \sim 100000 \text{ 質量ppm}$ 、更に好ましくは 10 質量ppm から 50000 質量ppm の範囲である。

【0032】

4. リチウム電池用負極

4-1. 炭素系負極活物質/電極結着材/炭素繊維を含む負極材用組成物

リチウム電池用炭素系負極材は、一般には、炭素系負極活物質と電極結着材、場合によってはカーボンブラックや黒鉛微粉等の他の導電助剤を加え、湿式または乾式で所定の比率で混合後、Cu等の金属集電体上に塗布後、乾燥、プレスすることにより製造される。しかしながら、本発明のリチウム電池用炭素系負極材では、アスペクト比の大きい炭素繊維を添加するために、これまでの一般的な方法では炭素繊維を均一に分散することができない。また、電極結着材としてSBR水系分散液を用いるため、疎水性の炭素繊維、特に黒鉛化した炭素繊維を十分に分散させることができない。

【0033】

本発明のリチウム電池用炭素系負極材は、炭素系負極活物質、炭素繊維及びSBR系結着材を混合した負極材用組成物を、集電体上に塗布、成形することによって得られるが、この負極材用組成物の調製を従来知られていない方法、すなわち、繊維径 $1 \sim 1000 \text{ nm}$ の炭素繊維、BET比表面積 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素系負極活物質及び所望により他の炭

素系粉末導電助剤を増粘剤水溶液（例えばカルボキシメチルセルロース系化合物水溶液）に十分に分散させた後、スチレンブタジエン系ゴムの水系分散液を添加し、比較的短時間で攪拌混合する方法により行なう。

この方法は、炭素繊維を水系溶液に予め十分に分散させた後、SBR水系分散液を添加し、その際の攪拌混合を簡単に行なうことを意図した方法である。SBR結着材添加後の攪拌混合に時間をかけると、一度分散した炭素繊維が再度凝集することがあり、その結果、電極比抵抗が増加したり、電解液浸透性が低下したりし、電池性能を悪化させる。炭素繊維が再度凝集する理由としては、後から添加したSBR系結着材とカルボキシメチルセルロース系化合物水溶液等の増粘剤水溶液との親和性が高いため、増粘剤中に分散していた疎水性の炭素繊維が増粘剤から徐々に分離していくためと考えられる。具体的な方法としては、例えば以下の(A)～(D)の方法がある。

【0034】

(A) 増粘剤水溶液に炭素繊維を添加、攪拌して炭素繊維を十分に分散させた後、炭素系負極活物質及び所望により他の炭素系粉末導電助剤を添加し、攪拌混合後、SBR水系分散液を添加し、比較的短時間で攪拌混合する方法。

(B) 増粘剤水溶液に炭素繊維を添加、攪拌して炭素繊維を十分に分散させた後、炭素系負極活物質及び所望により他の炭素系粉末導電助剤を添加し、攪拌混合後、増粘剤水溶液を添加して粘度調整をし、SBR水系分散液を添加し、比較的短時間で攪拌混合する方法。

(C) 増粘剤水溶液に炭素系負極活物質及び所望により他の炭素系粉末導電助剤を添加し、攪拌混合し、次いで炭素繊維を添加、攪拌して炭素繊維を十分に分散させた後に、SBR水系分散液を添加し、比較的短時間で攪拌混合する方法。

(D) 炭素系負極活物質粉末と炭素繊維及び所望により他の炭素系粉末導電助剤とを乾式攪拌して、炭素繊維を十分に分散させた後、増粘剤水溶液を添加し攪拌混合し、次いでSBR水系分散液を添加し、比較的短時間で攪拌混合する方法。

【0035】

SBR水系分散液を添加後に攪拌する時間（比較的短時間）の目安は、炭素繊維の種類、攪拌方法、量等により一概には限定できないが、攪拌後に静置した場合の組成物の状態により随時判断する。一般的には120分以内であり、好ましくは10分以上90分以内である。

上記方法の中では、炭素繊維の分散が比較的容易な(A)及び(B)が特に好ましい。その場合の炭素繊維の添加は、炭素繊維の占める割合が0.1～10質量%となるように行なうことが好ましい。

【0036】

上記方法で増粘剤は、負極材用組成物を集電体上に塗布可能な粘度に制御するために用いられる。

増粘剤としては、例えばポリエチレングリコール類、セルロース類、ポリアクリルアミド類、ポリN-ビニルアミド類、ポリN-ビニルピロリドン類等の非イオン性ポリマーの水溶液が用いられるが、これらの中でも、ポリエチレングリコール類、カルボキシメチル

セルロース（CMC）等セルロース類等の水溶液が好ましく、カルボキシメチルセルロース（CMC）水溶液が特に好ましい。増粘剤の配合量は、増粘剤の種類により一概に言えないが、通常、炭素系負極活物質、結着材、炭素繊維及び増粘剤の合計量に対して、0.1～4質量％が好ましく、0.3～3質量％がより好ましい。また、前記増粘剤水溶液中の増粘剤の濃度は、粘度として室温で50～5000mPa・s、好ましくは100～3000mPa・sとできる濃度であり、通常0.3～5質量％の範囲が好ましい。

以下好ましい増粘剤ポリマーであるカルボキシメチルセルロース（CMC）系化合物を例に挙げて説明する。

CMC系化合物の分子量等の物性は特に限定されず、使用する炭素繊維や負極活物質の種類によって異なるが、CMC系化合物は電池反応に関与せず、多すぎると電極中の負極活物質割合が小さくなるため添加量はできるだけ少ない方がよい。またCMC系化合物水溶液中のCMC系化合物濃度も増粘剤の効果が発揮できる範囲でできるだけ低い方がよい。好ましいCMC系化合物の配合量は炭素系負極活物質、結着材、炭素繊維及びCMC系化合物の合計量に対して、0.1～4.0質量％であり、さらに好ましくは0.3～3質量％である。CMC系化合物は0.3～5質量％、好ましくは1質量％程度の水溶液として使用し、その場合の粘度は室温で50～5000mPa・sであり、100～3000mPa・sが好ましい。

【0037】

SBR水系分散液中のSBR濃度は、高すぎると短時間での混合がしにくく、また低すぎるとCMC水溶液で増粘した組成物粘度をまた低下させることになるので好ましくない。したがって、SBR水系分散液中のSBR濃度は10～60質量％が好ましい。

各々の材料の種類や組成比、組み合わせ等で電極内の分散状態が異なり、電極抵抗、吸液性等に影響してくるので、最適な組成及び濃度条件を選択する必要がある。

【0038】

攪拌機としては、材料の粘度等により種々のものを使用することができる。例えば、リボンミキサー、スクリュウ型ニーダー、スパルタンリユーズー、レディゲミキサー、プラネタリーミキサー、脱泡ニーダー、攪拌羽根つき万能ミキサー、ペイントシェーカー等の装置を使用することができる。これらのなかで上述した4通りの方法の攪拌が比較的容易にできるものとして、プラネタリーミキサー、脱泡ニーダー、攪拌羽根つき万能ミキサーが挙げられ、脱泡ニーダー、攪拌羽根つき万能ミキサーが好ましく、攪拌羽根つき万能ミキサーが特に好ましい。

【0039】

4-2. シート状負極材の作製

上述の方法で得た負極材組成物を集電体箔に塗布することで、本発明のリチウム電池用のシート状負極材を作製できる。

組成物の集電体箔への塗布は、公知の方法により実施できるが、例えばドクターブレードやバーコーターなどで塗布後、ロールプレス等で成形する方法等が挙げられる。

集電体としては、現在のLiイオン電池では銅箔が用いられているが、銅箔、アルミニ

ウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔、チタン箔及びそれらの合金箔、カーボンシートなど公知の材料が使用できる。これらの中では、強度、電気化学安定性、コスト等の面から、銅箔や銅合金箔が好ましい。

本発明で用いられる集電体箔の厚みに特に制限はないが、薄すぎると強度が低下し、シート状負極材の強度や塗布時の取扱性に問題が生じる。また、厚すぎると、電池構成体中の集電体箔の質量、体積の割合が高くなり、電池のエネルギー密度が低下し、さらに電池作製時のシート状電極が堅くなり、捲回に支障をきたす。従って集電体箔の厚みは、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

これら塗布した電極シートを公知の方法で乾燥後、ロールプレス、加圧プレス等公知の方法で所望の厚み、密度に成形する。

【0040】

プレス圧力は使用する負極活物質材料によって異なり、また、目的とする電極密度によるため、特に限定されないが、通常は 1 ton/cm^2 以上の加圧条件で行なう。また、電極シート厚みは目的とする電池の形状によって異なり、特に限定されないが、通常は $0.5 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ に成形される。

【0041】

4-3. 負極材の特性

上述した方法で得られる本発明のリチウム電池用炭素系負極材は、炭素繊維が良好に分散して存在するため、電極としての比抵抗が低い。電極比抵抗が低いほど電池充放電での電流密度を高くすることができ、高速充放電が可能になる。また、電極比抵抗が低いということは、炭素繊維のネットワークが十分に広がっており、電極強度が増していることになり、電池の充放電サイクル寿命が長くなる。

本発明負極材の電極比抵抗は、 25°C で $0.5 \Omega\text{cm}$ 以下、さらには $0.3 \Omega\text{cm}$ 以下を示す。

【0042】

また、上記(A)～(D)の製法においてSBRを添加した後の攪拌混合に時間をかけると、前述したように一度分散した炭素繊維が再度凝集し易くなり、その結果、得られる負極材の比抵抗が高くなる。具体的には、上記(A)～(D)の方法においてSBR添加後の攪拌に時間をかけた組成物からなる負極材の比抵抗は、上記(A)～(D)の方法において炭素繊維を用いない組成物からなる負極材の比抵抗に比べて、せいぜい10%程度しか改善しない。それに対して、上記(A)～(D)の方法による本発明負極材の比抵抗は、上記(A)～(D)の方法において炭素繊維を用いない組成物からなる負極材の比抵抗に比べて、少なくとも20%は改善し、多くは40%以上改善する。言い換えれば、本発明負極材は、その負極材から繊維径 $1 \sim 1000 \text{ nm}$ の炭素繊維を除いた電極に対して、電極比抵抗を80%以下、さらには60%以下にまで低減することが可能である。

【0043】

電解液の浸透性についても、同様のことが言える。すなわち、上記(A)～(D)の方法においてSBRを添加した後の攪拌混合に時間をかけると、得られる負極材の電解液浸透性を

十分に改善させることができない。これは電極の密度を高くしたときに顕著である。具体的には、例えば、黒鉛系負極において電極密度を 1.7 g/cm^3 以上とした場合、上記(A)～(D)の方法においてSBR添加後の攪拌に時間をかけた組成物からなる負極材の電解液浸透速度は、上記(A)～(D)の方法において炭素繊維を用いない組成物からなる負極材の電解液浸透速度に比べて、最大でも30%程度しか改善しない。それに対して、上記(A)～(D)の方法による本発明負極材の電解液浸透速度は、上記(A)～(D)の方法において炭素繊維を用いない組成物からなる負極材の電解液浸透速度に比べて、少なくとも35%は改善し、多くは60%以上改善する。

【0044】

5. リチウム電池

本発明のリチウム電池用負極材をコバルト酸リチウム等の各種正極材と組み合わせることにより、高性能のリチウム電池を作製できる。特に本発明のリチウム電池用負極材は、現在、市場で伸びているLiイオン電池やLiポリマー電池等の高エネルギー密度非水系二次電池への適用ニーズが大きい。

以下、本発明負極材を用いたLiイオン電池及びLiポリマー電池の製造方法について説明するが、電池の製造法はこれらに限定されるものではない。

【0045】

5-1. 正極活物質材料

コバルト酸リチウム等のコバルト系酸化物、マンガン酸リチウム等のマンガン系酸化物、ニッケル酸リチウム等のニッケル系酸化物及びこれらの複合酸化物や混合物等が現在、Liイオン電池の正極活物質材料として用いられている。

【0046】

本発明のリチウム電池用炭素系負極材を用いたリチウム電池の正極活物質としては、上記金属酸化物系材料以外にも種々のものを用いることができる。本発明のリチウム電池の正極活物質として用いられるリチウム含有遷移金属酸化物は、好ましくは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo及びWから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。より好ましくは、V、Cr、Mn、Fe、Co及びNiから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。なお、主として存在する遷移金属に対し30モルパーセント未満の範囲でAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを含有していても良い。上記の正極活物質の中で、一般式 Li_xMO_2 (MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、 $x=0\sim1.2$)、または $\text{Li}_y\text{N}_2\text{O}_4$ (Nは少なくともMnを含む、 $y=0\sim2$)で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0047】

さらに、正極活物質は $\text{Li}_y\text{M}_a\text{D}_{1-a}\text{O}_2$ (MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、DはCo、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、

Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの中のM以外の少なくとも1種、 $y=0\sim1.2$ 、 $a=0.5\sim1.$)を含む材料、または $Li_z(N_bE_{1-b})_2O_4$ (NはMn、EはCo、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの少なくとも1種、 $b=1\sim0.2$ 、 $z=0\sim2.$)で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが特に好ましい。

【0048】

具体的には、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_aNi_{1-a}O_2$ 、 $Li_xCo_bV_{1-b}O_2$ 、 $Li_xCo_bFe_{1-b}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_cCo_{2-c}O_4$ 、 $Li_xMn_cNi_{2-c}O_4$ 、 $Li_xMn_cV_{2-c}O_4$ 、 $Li_xMn_cFe_{2-c}O_4$ (ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim2.3.$)が挙げられる。最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_aNi_{1-a}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xCo_bV_{1-b}O_2$ ($x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.01\sim2.3.$)が挙げられる。なお、 x の値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0049】

その他の次世代Li電池正極材料として、硫化チタン、硫化モリブデン等の金属硫化物、 $LiFePO_4$ 等の鉄オリビン系化合物等も使用可能である。特に、 $LiFePO_4$ 等の鉄オリビン系化合物は理論容量が高く、鉄を用いており、資源性、環境安全性、耐熱性等に優れている。

【0050】

正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1\sim50\mu m$ が好ましい。 $0.5\sim30\mu m$ の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径 $3\mu m$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ $15\mu m$ 以上 $25\mu m$ 以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることが更に好ましい。比表面積は特に限定されないが、BET法で $0.01\sim50m^2/g$ が好ましく、特に $0.2m^2/g\sim10m^2/g$ が好ましい。

【0051】

5-2. 正極シートの作製

本発明のリチウム電池の正極シートの作製法は、特に限定されない。一般的にはコバルト酸リチウム等の正極活物質と電極結着材、場合によってはカーボンブラックや黒鉛微粉等の導電助剤、または本発明のリチウム電池用炭素系負極材に用いるような炭素繊維を加え、湿式または乾式で所定の比率で混合し、Al等の集電体上に塗布後、乾燥、プレスすることにより作製することができる。

【0052】

例えば、コバルト酸リチウム粉末、アセチレンブラック(ABと略す)を所定の組成比で乾式で、羽根つき高速小形ミキサー(IKミキサー)で混合後、この正極用混合物に電極結着材としてポリビニリデンフルオライド(PVDF)を含有したN-メチルピロリド

ン(NMP)溶液を所定の質量比になるように加え、プラネタリーミキサーにて混練りし、正極材用組成物とする。

【0053】

この正極材用組成物にNMPをさらに加え、粘度を調整した後、正極用に圧延A1箔(25 μ m)上でドクターブレードを用いて所定の厚みに塗布し、これを加熱減圧乾燥後、プレスにより所望の厚み、密度に成形する。プレス圧は特に限定はないが、 $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ 程度が一般的である。その後、さらに加熱減圧乾燥し、正極シートを作製することができる。

【0054】

正極材の電極結着材としては、上記したPVDFの他、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系ポリマーや、上記炭素系負極材に用いたSBRやアクリレート系重合体等のゴムが使用できる。溶媒には、各々の電極結着材に適した公知のもの、例えばフッ素系ポリマーの場合なら上記のN-メチルピロリドンや、トルエン、アセトン等、SBRの場合なら水等、公知のものが使用できる。

正極材での電極結着材の使用量は、正極活物質を100質量部とした場合、0.5~20質量部が適当であるが、特に1~15質量部程度が好ましい。

【0055】

溶媒添加後の混練り法は特に限定されないが、例えば、リボンミキサー、スクリー型ニーダー、スパルタンリユーズー、レディゲミキサー、プラネタリーミキサー、攪拌はね付き万能ミキサー等公知の装置が使用できる。

【0056】

以上説明した本発明のリチウム電池用負極材シート及び正極材シートを所望の形状に加工し、正極材シート/セパレータ/負極材シートに積層し、正極と負極が接触しないようにし、コイン型、角型、円筒型、シート型等の容器の中に収納する。積層、収納で水分や酸素を吸着した可能性がある場合は、このまま減圧及びまたは低露点(-50℃以下)不活性雰囲気中で再度乾燥後、低露点の不活性雰囲気内に移す。ついで、電解液を注入し、容器を封印することにより、Liイオン電池及び/またはLiポリマー電池が作製できる。

【0057】

セパレータは公知のものが使用できるが、薄くて強度が高いという観点から、特にポリエチレンやポリプロピレン性の多孔性のマイクロポラスフィルムが好ましい。多孔度はイオン伝導という観点から高い方がよいが、高すぎると強度の低下や正極、負極の短絡の原因となり、通常は30~90%で用いられ、好ましくは50~80%である。また厚みもイオン伝導、電池容量という観点から薄い方がよいが、薄すぎると強度の低下や正極、負極の短絡の原因となるため、通常は5~100 μ m、好ましくは5~50 μ mで用いられる。これらマイクロポラスフィルムは二種以上の併用や不織布等の他のセパレータと併用して用いることができる。

【0058】

本発明の非水系二次電池、特にリチウムイオン電池及び／またはLiポリマー電池における電解液及び電解質としては、公知の有機電解液、電解質塩、高分子固体電解質が使用できる。

本発明の非水系二次電池、特にリチウムイオン電池及び／またはLiポリマー電池における電解液及び電解質としては、電解質塩を非水系溶媒に溶解してなる非水系電解液、高分子固体電解質を非水系溶媒に膨潤等してなる非水系ポリマー電解質など公知のものが使用できる。

【0059】

非水系溶媒としては、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル等のエーテル；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N，N-ジメチルプロピオンアミド、ヘキサメチルホスホリルアミド等のアミド；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のジアルキルケトン；エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン、1，2-ジメトキシエタン、1，3-ジオキソラン等の環状エーテル；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート；γ-ブチロラクトン；N-メチルピロリドン；アセトニトリル、ニトロメタン等の有機溶媒の溶液が好ましい。さらに、好ましくはエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ピニレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等のエステル類、ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジエトキシエタン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等が挙げられ、特に好ましくはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系非水溶媒を用いることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0060】

電解質塩には、リチウム塩が使用される。一般的に知られているリチウム塩にはLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAlCl₄、LiSbF₆、LiSCN、LiCl、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiN(CF₃SO₂)₂等がある。

【0061】

高分子固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド誘導体及び該誘導体を含む重合体、ポリプロピレンオキサイド誘導体及び該誘導体を含む重合体、リン酸エステル重合体、ポリカーボネート誘導体及び該誘導体を含む重合体等に上記の電解質塩を含有させたものが挙げられる。

上記以外の電池構成上必要な部材の選択についてはなんら制約を受けるものではない。

【発明の効果】

【0062】

本発明のリチウム電池用負極材は、SBRを結着材として用い、それに導電助剤として繊維径1～1000nmの炭素繊維を高度に分散させてなるものであり、電極抵抗が低く、電極強度が良好で、電解液浸透性に優れ、高エネルギー密度で高速充放電性能の良好な高性能の電池とすることができる。

【実施例】

【0063】

以下に本発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。

【0064】

〔1〕平均円形度：

炭素材料の平均円形度は、フロー式粒子像分析装置FPIA-2100（シスメックス社製）を用いて以下のように測定した。

測定用試料は106μmのフィルターを通して微細なゴミを取り除いて精製した。その試料0.1gを20mlのイオン交換水中に添加し、陰・非イオン界面活性剤0.1～0.5質量%加えることによって均一に分散させ、測定用試料分散液を調製した。分散は、超音波洗浄機UT-105S（シャープマニファクチャリングシステム社製）を用い、5分間処理することにより行った。

測定原理等の概略は、「粉体と工業」，VOL.32，No.2，2000、特開平8-136439号公報などに記載されているが、具体的には以下の通りである。

測定試料の分散液がフラットで透明なフローセル（厚み約200μm）の流路を通過したときにストロボ光が1/30秒間隔で照射され、CCDカメラで撮像される。その静止画像を一定枚数撮像し画像解析し、下記式によって算出した。

円形度＝（円相当径から求めた円の周囲長）／（粒子投影像の周囲長）

円相当径とは実際に撮像された粒子の周囲長さと同じ投影面積を持つ真円の直径であり、この円相当径から求めた円の周囲長を実際に撮像された粒子の周囲長で割った値である。例えば真円で1、形状が複雑になるほど小さい値となる。平均円形度は、測定された粒子個々に円形度の平均値である。

【0065】

〔2〕平均粒子径：

レーザー回析散乱式粒度分布測定装置マイクロトラックHRA（日機装（株）製）を用いて測定した。

【0066】

〔3〕比表面積：

比表面積測定装置NOVA-1200（ユアサイオニクス（株）製）を用いて、一般的な比表面積の測定方法であるBET法により測定した。

【0067】

〔4〕炭素系負極材用組成物の調製

方法A:

室温で、攪拌羽根付き万能ミキサー（T.K.ハイビスミックス、特殊機化工業社製）中で1質量%CMC水溶液（ダイセル社製、ダイセル2200）に炭素繊維を所定の比率で添加し、回転速度25rpmで30分攪拌し分散した後に、所定量の炭素系負極活物質粉末を添加し、30分攪拌混合した。その後40質量%SBR水系分散液（日本ゼオン社製、BM400B）を添加、15分攪拌混合し、炭素系負極材用組成物を得た。

【0068】

方法A-2:

40質量%SBR水系分散液（日本ゼオン社製、BM400B）を添加後、100分攪拌混合した以外は方法Aと同様の方法で、炭素系負極材用組成物を得た。

【0069】

方法A-3:

40質量%SBR水系分散液（日本ゼオン社製、BM400B）を添加後、150分攪拌混合した以外は方法Aと同様の方法で、炭素系負極材用組成物を得た。

【0070】

方法B:

室温で、攪拌羽根付き万能ミキサー（T.K.ハイビスミックス、特殊機化工業社製）中で1質量%のCMC水溶液（ダイセル社製、ダイセル2200）に炭素繊維を所定の比率で添加し、回転速度25rpmで30分攪拌し分散した後に、所定量の炭素系負極活物質粉末を添加し、30分攪拌混合した。さらに粘度調整として同様の1質量%CMC水溶液を所定量添加し、その後40質量%SBR水系分散液（日本ゼオン社製、BM400B）を添加、15分攪拌混合し、炭素系負極材用組成物を得た。

【0071】

方法C:

室温で、攪拌羽根付き万能ミキサー（T.K.ハイビスミックス、特殊機化工業社製）中で1質量%のCMC水溶液（ダイセル社製、ダイセル2200）に炭素系負極活物質粉末を所定の比率で添加し、回転速度25rpmで30分攪拌混合後、所定量の炭素繊維を添加し、30分攪拌し分散した後に、40質量%SBR水系分散液（日本ゼオン社製、BM400B）を添加、15分攪拌混合し、炭素系負極材用組成物を得た。

【0072】

方法D:

羽根付き卓上高速ミキサー（IKミキサー）中で炭素系負極活物質粉末と炭素繊維を所定の比率で、10000rpmで1分を2回乾式攪拌混合した。この混合物を攪拌羽根付き万能ミキサー（T.K.ハイビスミックス、特殊機化工業社製）に移し、1質量%のCMC水溶液（ダイセル社製、ダイセル2200）を所定量添加し、室温で30分攪拌混合後、40質量%SBR水系分散液（日本ゼオン社製、BM400B）を添加、15分攪拌混

合し、炭素系負極材用組成物を得た。

【0073】

方法Ref（炭素繊維を添加しない場合）：

室温、攪拌羽根付き万能ミキサー（T.K.ハイビスミックス、特殊機化工業社製）中で1質量%CMC水溶液（ダイセル社製、ダイセル2200）に、所定量の炭素系負極活物質粉末を添加し、30分攪拌混合した。その後40質量%SBR水系分散液（日本ゼオン社製、BM400B）を添加、15分攪拌混合し、炭素系負極材用組成物を得た。

【0074】

〔5〕電極及び電池の製造及び評価

（1）炭素系負極シートの製造

上記の方法で作成した炭素系負極材用組成物を日本製箔社製圧延銅箔（ $18\mu\text{m}$ ）上にドクターブレードを用いて所定の厚みに塗布した。これを 120°C 、1時間真空乾燥し、 $18\text{mm}\phi$ に打ち抜いた。さらに、打ち抜いた電極を超鋼製プレス板で挟み、プレス圧が電極に対して $1\times 10^3\sim 3\times 10^3\text{kg}/\text{cm}^2$ となるようにプレスし、約 $100\mu\text{m}$ で、所望の電極密度（ $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ または $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ ）とした。

その後、真空乾燥器で 120°C 、12時間乾燥し、電池評価用炭素系負極シートとした。

【0075】

（2）正極材組成物の調製

正極活物質 LiCoO_2 、電気化学工業社製アセチレンブラック、昭和電工社製気相法黒鉛繊維を93：1：2（質量比）で乾式で羽根付き卓上高速ミキサー（IKミキサー）で 10000rpm で1分×2回混合した正極混合物に呉羽化学社製KFポリマーL1320（ポリビニリデンフルオライド（PVDF）を12質量%含有したN-メチルピロリドン（NMP）溶液）を正極混合物とPVDFの質量比が96：4になるように加え、ブラネタリーミキサーにて混練し、正極材組成物を得た。

【0076】

（3）正極シートの製造

正極材組成物にNMPをさらに加え、粘度を調整した後、昭和電工社製圧延Al箔（ $25\mu\text{m}$ ）上でドクターブレードを用いて所定の厚みに塗布した。これを 120°C 、1時間真空乾燥し、 $18\text{mm}\phi$ に打ち抜いた。さらに、打ち抜いた電極を超鋼製プレス板で挟み、プレス圧が電極に対して $1\times 10^3\text{kg}/\text{cm}^2$ となるようにプレスし、約 $100\mu\text{m}$ で、電極密度 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ とした。

その後、真空乾燥器で 120°C 、12時間乾燥し、評価用電極とした。

【0077】

（4）電解液浸透速度の評価

各種負極シート（ $18\text{mm}\phi$ ）上に 25°C の大気中で、各種電解液とほぼ同等の粘度を有し、揮発性の低いプロピレンカーボネート（PCと略す）を電解液としてマイクロシリンジで $3\mu\text{l}$ 適下し、PCが電極内に浸透する時間を比較した（各水準で3回の平均値）

【0078】

(5) 電極比抵抗の測定

各種負極シートについて4探針法で体積固有抵抗値(25℃)を測定した。

【0079】

(6) Liイオン電池試験セルの作製

露点-80℃以下の乾燥アルゴン雰囲気下、下記のようにして三極セルを作製した。
ポリプロピレン製のねじ込み式フタ付きのセル(内径約18mm)内において、上記(2)で作製した銅箔付き負極シート、上記(4)で作製したAl箔付き正極シートをセパレータ(ポリプロピレン製マイクロポラスフィルム(セルガード2400)、25μm)で挟み込んで積層した。さらにリファレンス用の金属リチウム箔(50μm)を同様に積層した。これに電解液を加えて試験用セルとした。

【0080】

(7) 電解液

EC系: EC(エチレンカーボネート) 8質量部及びDEC(ジエチルカーボネート) 12質量部の混合品で、電解質としてLiPF₆を1モル/リットル溶解した。

【0081】

(8) 充放電サイクル試験

電流密度0.6mA/cm²(0.3C相当)で定電流低電圧充放電試験を行った。
充電レストポテンシャルから4.2Vまで0.6mA/cm²でCC(コンスタントカレント:定電流)充電を行った。次に4.2VでCV(コンスタントボルト:定電圧)充電に切り替え、電流値が25.4μAに低下した時点で停止させた。
放電は0.6mA/cm²(0.3C相当)でCC放電を行い、電圧2.7Vでカットオフした。

【0082】

使用した材料:

<負極活物質>

SCMG-1: 昭和電工社製球状黒鉛粒子、

平均粒径: 24.5μm、 平均円形度: 0.93、
X線C₀: 0.6716nm、 Lc: 459nm、
ラマンR値: 0.05、
比表面積: 1.2m²/g、 真密度: 2.17g/cm³

【0083】

SCMG-2: 昭和電工社製球状黒鉛粒子、

平均粒径: 19.0μm、 平均円形度: 0.91、
X線C₀: 0.6716nm、 Lc: 489nm、
ラマンR値: 0.06、
比表面積: 2.5m²/g、 真密度: 2.17g/cm³

【0084】

MAG : 日立化成社製黒鉛粒子、
 平均粒径：20.1 μm 、 平均円形度：0.85、
 X線 C_0 ：0.6716 nm、 Lc：420 nm、
 ラマンR値：0.10、
 比表面積：3.2 m^2/g 、 真密度：2.20 g/cm^3

【0085】

上海MC : 上海杉杉社製メソフェーズ黒鉛粒子、
 平均粒径17.4 μm 、 平均円形度0.88、
 X線 C_0 ：0.6732 nm、 Lc：82.0 nm、
 ラマンR値：0.15、
 比表面積：1.3 m^2/g 、 真密度：2.15 g/cm^3

【0086】

MCMB : 大阪ガスケミカル社製メソフェーズ球状黒鉛粒子、
 平均粒径16.6 μm 、 平均円形度0.94、
 X線 C_0 ：0.6729 nm、 Lc：84.4 nm、
 ラマンR値：0.12、
 比表面積：1.1 m^2/g 、 真密度：2.19 g/cm^3

【0087】

LBCG : 日本黒鉛社製球状天然黒鉛、
 平均粒径24.0 μm 、 平均円形度0.85、
 X線 C_0 ：0.6717 nm、 Lc：283.5 nm、
 ラマンR値：0.23、
 比表面積：4.6 m^2/g 、 真密度：2.27 g/cm^3

【0088】

<正極活物質材料>

LiCoO₂ : 日本化学社製、平均粒径28.9 μm 、平均円形度0.96

【0089】

<炭素繊維>

VG : 気相成長黒鉛繊維、
 平均繊維径 (SEM画像解析より) : 150 nm、
 平均繊維長 (SEM画像解析より) : 8 μm 、
 平均アスペクト比 : 60、
 分岐度 (SEM画像解析より) : 0.1%、
 X線 C_0 : 0.6767 nm、 Lc : 48.0 nm

【0090】

VG-A : 気相成長炭素繊維 (未黒鉛化品、1200℃焼成)、
 平均繊維径 (SEM画像解析より) : 150 nm、

平均繊維長 (SEM画像解析より) : $8\text{ }\mu\text{m}$ 、
 平均アスペクト比 : 65、
 分岐度 (SEM画像解析より) : 0.1%、
 X線 C_0 : 0.6992 nm、 L_c : 3.0 nm

【0091】

VG-B : 気相成長黒鉛繊維 (黒鉛化時ホウ素2%添加)、
 平均繊維径 (SEM画像解析より) : 150 nm、
 平均繊維長 (SEM画像解析より) : $8\text{ }\mu\text{m}$ 、
 平均アスペクト比 : 60、
 分岐度 (SEM画像解析より) : 0.1%、
 X線 C_0 : 0.6757 nm、 L_c : 72.0 nm

【0092】

VG-H : 気相成長黒鉛繊維 (ジェットミル粉砕)、
 平均繊維径 (SEM画像解析より) : 150 nm、
 平均繊維長 (SEM画像解析より) : $5\text{ }\mu\text{m}$ 、
 平均アスペクト比 : 37、
 分岐度 (SEM画像解析より) : 0.1%、
 X線 C_0 : 0.6769 nm、 L_c : 47.0 nm

【0093】

VG-O : 気相成長黒鉛繊維 (500℃酸化処理品)、
 平均繊維径 (SEM画像解析より) : 150 nm、
 平均繊維長 (SEM画像解析より) : $8\text{ }\mu\text{m}$ 、
 平均アスペクト比 : 55、
 分岐度 (SEM画像解析より) : 0.1%、
 X線 C_0 : 0.6769 nm、 L_c : 42.0 nm

【0094】

VG-F : 気相成長黒鉛繊維、
 平均繊維径 (SEM画像解析より) : 80 nm、
 平均繊維長 (SEM画像解析より) : $6\text{ }\mu\text{m}$ 、
 平均アスペクト比 : 90、
 分岐度 (SEM画像解析より) : 0.1%、
 X線 C_0 : 0.6801 nm、 L_c : 35.0 nm

【0095】

VG-T : 気相成長黒鉛繊維、
 平均繊維径 (SEM画像解析より) : 20 nm、
 平均繊維長 (SEM画像解析より) : $6\text{ }\mu\text{m}$ 、
 平均アスペクト比 : 150、
 分岐度 (SEM画像解析より) : 0.1%、

X線 C_0 : 0.6898 nm、 L_c : 30.0 nm

【0096】

<SBR電極結着材>

BM-400B: 日本ゼオン社製40質量%水系分散液、ガラス転移点 -5°C (DSCより)、平均粒径120 nm。

【0097】

実施例: 負極及び電池の作製・評価

表1 (表1-1: 負極材密度 1.6 g/cm^3 , 表1-2: 負極材密度 1.8 g/cm^3) に示す組成及び方法により、炭素系負極材を作製し、電極比抵抗及び電解液浸透速度を測定した。次に、上記の正極材と組み合わせてLiイオン電池試験セルを作製し、負極容量密度と(充放電)サイクル特性を測定評価した。

結果を、表1に併せて示す。

表1から明らかなように、(A)~(D)及び(A-2)~(A-3)の方法で調製した負極材用組成物から作製した負極は、炭素繊維未添加品に比較して電解液浸透性が改善され、電池としたときのサイクル特性が向上している。特に(A)~(D)の方法を用いた場合には、電極比抵抗、電解液浸透性及び容量密度のいずれもが改善し、電池としたときのサイクル特性も大幅に向上していることが分かる。また、混合方法としては(A)=(B)>(C)>(D)の順で効果があつた。

【0098】

【表1-1】

[密度1.6g/cm³]

負極名称 (括弧内は負極 材組成物の調 製方法)	負極の組成			負極及び電池の物性			
	活物質 材料	炭素繊維	質量比: 活物質/ 炭素繊維/ SBR/CMC	電極 比抵抗 (Ω cm)	浸透 速度 (秒)	負極容 量密度 *1	サイクル 特性*2
SCMG-1(BET 1.2m ² /g、平均粒径 24.5 μm)							
SCMG1re-1(ref)	SCMG-1	なし	98/0/1/1	0.17	250	315.0	210
SCVC1-1(A)	SCMG-1	VG	96/2/1/1	0.08	150	320.8	380
SCMG-2(BET 2.5m ² /g、平均粒径 19.0 μm)							
SCMG2re-1(ref)	SCMG-2	なし	98/0/1/1	0.12	200	320.2	226
SCVC2-1(A)	SCMG-2	VG	96/2/1/1	0.06	120	323.2	380
MAG系(BET 3.2m ² /g、平均粒径 20.1 μm)							
MAGre-1(ref)	MAG	なし	98/0/1/1	0.23	330	320.0	176
MAVC-1(A)	MAG	VG	96/2/1/1	0.12	180	323.7	330
LBCG系(BET 4.6m ² /g、平均粒径 24.0 μm)							
LBCGre-1(ref)	LBCG	なし	98/0/1/1	0.40	400	300.3	86
LBVC-1(B)	MAG	VG	96/2/1/1	0.23	250	303.7	156
上海MC系(BET 1.3m ² /g、平均粒径 17.4 μm)							
上MCre-1	上海MC	なし	98/0/1/1	0.62	150	270.3	150
上VC1-1(A)	上海MC	VG	96/2/1/1	0.35	100	275.8	280
上VC2-1(A)	上海MC	VG	93/5/1/1	0.25	80	275.3	380
上VCA-1(A)	上海MC	VG-A	96/2/1/1	0.38	80	272.0	200
上VCB-1(A)	上海MC	VG-B	96/2/1/1	0.30	100	275.8	335
上VCH-1(A)	上海MC	VG-H	96/2/1/1	0.38	120	272.1	295
上VCO-1(A)	上海MC	VG-O	96/2/1/1	0.32	80	265.3	330
上VN-1(A)	上海MC	VG-F	96/2/1/1	0.28	90	278.2	325
上VT-1(A)	上海MC	VG-T	96/2/1/1	0.29	110	274.8	275
MCMB系(BET 1.1m ² /g、平均粒径 16.6 μm)							
MCMBre-1(ref)	MCMB	なし	98/0/1/1	0.63	140	303.5	153
MCVC-1(A)	MCMB	VG	96/2/1/1	0.37	110	303.2	285

*1 : mAh/g(電池放電容量/負極体積)、

*2 : 最大容量の80%以上のサイクル数

【0099】

【表1-2】

[密度1.8g/cm³]

負極名称 (括弧内は負極 材組成物の調 製方法)	負極の組成			負極及び電池の物性			
	活物質 材料	炭素繊維	質量比: 活物質/ 炭素繊維/ SBR/CMC	電極 比抵抗 (Ω cm)	浸透 速度 (秒)	負極容 量密度 *1	サイクル 特性*2
SCMG-1(BET 1.2m ² /g、平均粒径 24.5 μm)							
SCMG1re-2(ref)	SCMG-2	なし	98/0/1/1	0.15	1000	280.3	185
SCVC1-2(A)	SCMG-1	VG	96/2/1/1	0.07	420	320.6	370
SCMG-2(BET 2.5m ² /g、平均粒径 19.0 μm)							
SCMG2re-2(ref)	SCMG-2	なし	98/0/1/1	0.10	820	276.0	205
SCVC2-2(A)	SCMG-2	VG	96/2/1/1	0.05	330	322.0	405
SCVC2-2(A-3)	SCMG-2	VG	96/2/1/1	0.11	750	320.0	385
SCVC2-2(B)	SCMG-2	VG	96/2/1/1	0.05	330	315.0	320
SCVC2-2(C)	SCMG-2	VG	96/2/1/1	0.08	500	310.0	308
MAG系(BET 3.2m ² /g、平均粒径 20.1 μm)							
MAGre-2(ref)	MAG	なし	98/0/1/1	0.21	1200	290.3	133
MAVC-2(A)	MAG	VG	96/2/1/1	0.10	710	320.3	270
LBCG系(BET 4.6m ² /g、平均粒径 24.0 μm)							
LBCGre-2(ref)	LBCG	なし	98/0/1/1	0.35	1500	250.2	43
LBVC-2(B)	MAG	VG	96/2/1/1	0.21	800	299.2	115
上海MC系(BET 1.3m ² /g、平均粒径 17.4 μm)							
上MCre-2	上海MC	なし	98/0/1/1	0.60	1050	265.5	95
上VC1-2(A)	上海MC	VG	96/2/1/1	0.33	380	273.5	283
上VC2-2(A)	上海MC	VG	93/5/1/1	0.23	210	275.6	375
上VC2-2(A-2)	上海MC	VG	93/5/1/1	0.51	720	270.3	151
上VC2-2(A-3)	上海MC	VG	93/5/1/1	0.55	830	260.2	128
上VC2-2(B)	上海MC	VG	93/5/1/1	0.23	200	275.3	350
上VC2-2(C)	上海MC	VG	93/5/1/1	0.33	320	275.3	320
上VC2-2(D)	上海MC	VG	93/5/1/1	0.36	350	270.3	300
上VCA-2(A)	上海MC	VG-A	96/2/1/1	0.36	350	271.2	210
上VCB-2(A)	上海MC	VG-B	96/2/1/1	0.28	350	274.5	353
上VCH-2(A)	上海MC	VG-H	96/2/1/1	0.36	410	270.6	305
上VCO-2(A)	上海MC	VG-O	96/2/1/1	0.30	300	268.4	335
上VN-2(A)	上海MC	VG-F	96/2/1/1	0.26	270	276.8	330
上VT-2(A)	上海MC	VG-T	96/2/1/1	0.27	380	268.0	263
MCMB系(BET 1.1m ² /g、平均粒径 16.6 μm)							
MCMBre-2(ref)	MCMB	なし	98/0/1/1	0.61	1000	283.2	120
MCVC-2(A)	MCMB	VG	96/2/1/1	0.33	370	300.2	288

*1 : mAh/g(電池放電容量/負極体積)、 *2 : 最大容量の80%以上のサイクル数